Вестник Донского государственного технического университета. 2019. Т. 19, № 2. С. 151–157. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006
Vestnik of Don State Technical University. 2019. Vol. 19, no. 2, pp. 151–157. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006

МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ
MACHINE BUILDING AND MACHINE SCIENCE



УДК 621.793 https://doi.org/10.23947/1992-5980-2019-19-2-151-157

Сравнительная характеристика пространственно-затрудненных фенолов и нитроксильных радикалов как стабилизаторов фотодеструкции полиэтилена*

И. Ю. Жукова[1], И. И. Кашпаров[2], С. В. Кучеренко[3], Е. Ш. Каган[4]**
[1,2,3] Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация
[2,4] Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова, г. Новочеркасск, Российская Федерация

Comparative characteristics of sterically hindered phenols and nitroxide radicals as stabilizers of polyethylene photodegradation***

I. Yu. Zhukova[1], I. I. Kashparov[2], S. V. Kucherenko[3], E. Sh. Kagan[4]**
[1,2,3] Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation
[2,4] Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

Введение. Полимерные материалы (ПМ) все шире используются в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Под действием УФ-света ПМ разрушаются. Для защиты ПМ от фотодеструкции применяются УФ-стабилизаторы. Их действие основано на поглощении фотохимически активной компоненты солнечного света или на деактивации возбужденных молекул, уже поглотивших квант света, а также на торможении темновых реакций, индуцированных светом. Цель работы — сравнительный анализ соединений из ряда пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ) и нитроксильных радикалов (НР) в качестве ингибиторов фотодеструкции ПМ.

Материалы и методы. Для исследования использовали реактивы квалификации «ч», полиэтиленовую пленку ПЭВД в/с 15803-020. Стабилизатор наносили на пленки методом окунания. Карбонильные группы в полиэтилене определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на приборе Varian-640.

Результаты исследования. В качестве стабилизаторов фотоокислительной деструкции полиэтилена испытаны 2,4,6-три-трет-амилфенола (1), 2-метил-4,6-ди-трет-бутилфенола (2), 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (3), 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксила (4).

Известно, что при облучении в образцах ПМ в процессе фотодеструкции методом ИК-спектроскопии фиксируется накопление карбонильных и гидроксильных групп. В ИК-спектрах окисленного полиэтилена появляется полоса поглощения карбонильной группой при 1720 см$^{-1}$. Анализ ИК-спектров показывает, что содержание карбонильных групп в контрольных образцах значительно выше, чем в образцах, обработанных растворами стабилизаторов.

Introduction. Polymeric materials (PM) are increasingly used in various industries and agriculture. Under the action of UV light, PM are destroyed. UV stabilizers are used to protect PM from photodegradation. Their action is based on the absorption of the photoactive sunlight component or on the deactivation of excited molecules that have already absorbed a light quantum, as well as on the inhibition of dark light-induced reactions. The work objective is to provide a comparative analysis of compounds of the sterically hindered phenols (SHP) series and nitroxide radicals (NR) as the PM photodegradation inhibitors.

Materials and Methods. Reagents of the “purum” grade, LDPE premium grade 15803-020 polyethylene film were used for the investigations. The stabilizer was applied to the film by dipping. Carbonyl groups in polyethylene were determined by IR spectroscopy. IR spectra were recorded on Varian-640 instrument.

Research Results. 2,4,6-tri-tert-amylphenol (1), 2-methyl-4,6-di-tert-butylphenol (2), 4-acetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (3), 3-carboxamido-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl (4) were tested as stabilizers for photo-oxidative degradation of polyethylene. It is known that the accumulation of carbonyl and hydroxyl groups is recorded in PM samples under irradiation in the process of photodegradation through the IR spectroscopy. The absorption band of the carbonyl group at 1720 cm^{-1} appears in the IR spectra of oxidized polyethylene. The IR spectra analysis shows that the content of carbonyl groups in the check samples is significantly higher than in the samples treated by stabilizer solutions.



* Работа выполнена в рамках инициативной НИР.
** E-mail: iyuzh@mail.ru, ivan-kashparov@yandex.ru, Kuh-sv82@mail.ru, kagan29@mail.ru
*** The work was performed in the framework of the initiative R & D.

Обсуждение и заключения. Эксперименты показали, что лучшими фотостабилизаторами полиэтилена являются нитроксильные радикалы 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксил и 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил. Причем нет существенной разницы между радикалами ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина и 2,2,5,5-тетраметилпирролина. Пространственно-затрудненные фенолы в условиях фотодеструкции оказывают значительно меньшее стабилизирующее действие, уступая нитроксильным радикалам.

Discussion and Conclusions. The experiments show that nitroxide radicals of 3-carboxamido-2,2,5,5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl series and 4-acetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl are the best photostabilizers of polyethylene. Moreover, there is no significant difference between the radicals of the 2,2,6,6-tetramethylpiperidine and 2,2,5,5-tetramethylpyrroline series. Sterically hindered phenols, under photodegradation, have a far smaller stabilizing effect, falling short of nitroxide radicals.

Ключевые слова: полиэтилен, фотостабилизаторы, фенолы, нитроксильные радикалы.

Keywords: polyethylene, photostabilizers, phenols, nitroxide radicals.

Образец для цитирования: Сравнительная характеристика пространственно-затрудненных фенолов и нитроксильных радикалов как стабилизаторов фотодеструкции полиэтилена / И. Ю. Жукова [и др.] // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. — 2019. — Т. 19, № 2. — С. 151−157. https://doi.org/10.23947/1992-5980-2019-19-2-151-157

For citation: I.Yu. Zhukova, et al. Comparative characteristics of sterically hindered phenols and nitroxide radicals as stabilizers of polyethylene photodegradation. Vestnik of DSTU, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 151−157. https://doi.org/10.23947/1992-5980-2019-19-2-151-157

Введение. Полимерные материалы (ПМ) все шире используются в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. При достаточно высокой устойчивости к воздействию климатических факторов рабочие характеристики ПМ снижаются под влиянием влажности и температуры, а также ультрафиолетовой (УФ) составляющей спектра солнечного излучения: в этом случае в полимере образуются радикальные частицы и происходят трансформации, которые ведут к разрушению материала [1, 2]. Если в ПМ есть продукты его окисления, например кетоны, то они являются фотоинициаторами процесса разложения полимера. Для защиты ПМ необходимо обеспечить взаимодействие радикалов с высокоэффективными светостабилизаторами [3]. С этой целью применяются УФ-стабилизаторы, которые могут действовать следующим образом:

— поглощают фотохимически активные компоненты солнечного света;
— деактивируют возбужденные молекулы, уже поглотившие квант света;
— тормозят темновые реакции, индуцированные светом;
— разрушают или деактивируют фотохимически активные примеси и продукты фотореакции [4, 5].

В качестве УФ-стабилизаторов полимеров широко применяются пространственно-затрудненные фенолы (ПЗФ), пространственно-затрудненные амины (ПЗА) и нитроксильные радикалы (НР) [6, 7]. ПЗФ действуют как агенты обрыва растущей цепи. Поскольку присоединение подвижного атома водорода к первичным радикалам фотолиза полимеров является окислительной реакцией, сами стабилизаторы при этом легко окисляются [3]. ПЗА при фотодеструкции образуют стабильные НР, взаимодействующие с алкильными радикалами полимеров, что приводит к обрыву цепи фотодеструкции [2].

Целью работы является сравнительный анализ соединений из ряда ПЗФ и НР в качестве ингибиторов фотодеструкции ПМ.

Материалы и методы. Для исследования использовали реактивы квалификации «ч» фирмы Aldrich, пленку из полиэтилена высокого давления (ПЭВД 15803-020, ГОСТ 16.337-77) толщиной 0,2 мм. Стабилизаторы фотоокислительной деструкции соединения:

— из ряда НР — 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксил (1), 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (2);
— из ряда ПЗФ — 2-метил-4,6-ди-трет-бутилфенол (3) и 2,4,6-три-трет-амил-фенол (4).

Подготовку поверхности пленки для нанесения растворов стабилизаторов проводили следующим образом: образцы размером 5×5 см закрепляли в кассете, не повреждая рабочую часть образца, промывали в теплой воде, промокали хлопчатобумажной тканью, обезжиривали в ацетоне и в течение трех минут сушили на воздухе при температуре 20–25 ^{0}C.

Для приготовления растворов стабилизаторов в 12 мерных колб емкостью 100 мл наливали по 50 мл толуола и добавляли стабилизаторы (1–4) по 0,01; 0,005; 0,0025 моль. Затем содержимое колб доводили до метки растворителем. Полученные растворы использовали для обработки образцов пленки.

Подготовленную пленку на 30–40 мин окунали в стакан с раствором УФ-стабилизатора [8, 9] нужной концентрации. Затем образец извлекали из раствора и 3–5 мин выдерживали над стаканом, чтобы избыток раствора стек с обработанной поверхности. Образец полностью высушивали в подвешенном состоянии.

Для каждой концентрации раствора стабилизатора испытывали по 5 образцов пленки. В целом было испытано 120 образцов: 60 штук — в естественных условиях и столько же — в искусственно созданных. 10 контрольных образцов (КО) не обрабатывались стабилизаторами.

После проведения испытаний были сняты ИК-спектры контрольных и экспериментальных образцов. ИК-спектроскопия определила содержание в образцах карбонильных групп [10, 11]. ИК-спектры регистрировали на приборе Varian 640.

Результаты исследования. Наиболее достоверным методом определения стойкости ПМ к воздействию УФ являются натурные испытания. Для сокращения сроков эксперимента применяют ускоренные испытания в лабораторных условиях. Образцы подвергали фотодеструкции с УФ-стабилизатором (соединения (1–4)) и без него. При этом на образцы воздействовали:

— в течение 365 дней естественный источник УФ-лучей — солнце (натурные испытания согласно ГОСТ 9.708-83);

— в течение 504 часов искусственный источник УФ-лучей — ксеноновая лампа (плотность потока УФ-излучения 68 Вт/м^2 в интервале длин волн 300–400 нм, ГОСТ 9.708-83).

Известно, что в процессе фотодеструкции методом ИК-спектроскопии в образцах ПМ фиксируется накопление карбонильных и гидроксильных групп [1, 12]. Но выход гидроксильных групп в несколько десятков раз меньше, чем карбонильных [12], поэтому скорость и степень деструкции полимера определяется концентрацией карбонильных групп по соответствующим полосам поглощения в ИК-спектре [10].

Аналитическое приложение ИК-спектроскопии к определению степени окисления пленки основано на различии спектров обработанного и не обработанного (контрольного) образцов. После УФ-облучения в ИК-спектрах полиэтилена (ПЭ) появляется полоса поглощения карбонильной группы при 1720 см$^{-1}$ (валентные колебания карбонильной группы C = O). Эта полоса является аналитической для проведения количественного анализа. В максимуме полосы поглощения при 1720 см$^{-1}$ методом базовой линии определяли значение оптической плотности. Расчеты содержания карбонильных групп в образцах выполнены по известной методике [10]. Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Содержание карбонильных групп в образцах полиэтилена*, обработанных растворами стабилизаторов, при облучении искусственным источником УФ-лучей — ксеноновой лампой

№ п/п	Концентрация раствора стабилизатора, моль/л / Наименование стабилизатора	0,1 М	0,05 М	0,025 М
		Содержание C = O групп, %		
1	3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметил-пирролин-1-оксил (1)	—	—	0,02
2	4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил (2)	—	—	0,025
3	2-метил-4,6-ди-трет-бутилфенол (3)	0,10	0,25	0,40
4	2,4,6-три-трет-амилфенол (4)	0,10	0,30	0,45
5	Контрольный образец**	2,50	2,50	2,50

*До испытаний карбонильные группы в образце не обнаружены.

**Не обрабатывался раствором стабилизатора.

Таблица 2

Содержание карбонильных групп в образцах полиэтилена*, обработанных растворами стабилизаторов, при облучении естественным источником УФ-лучей — солнцем (период облучения 365 дней)

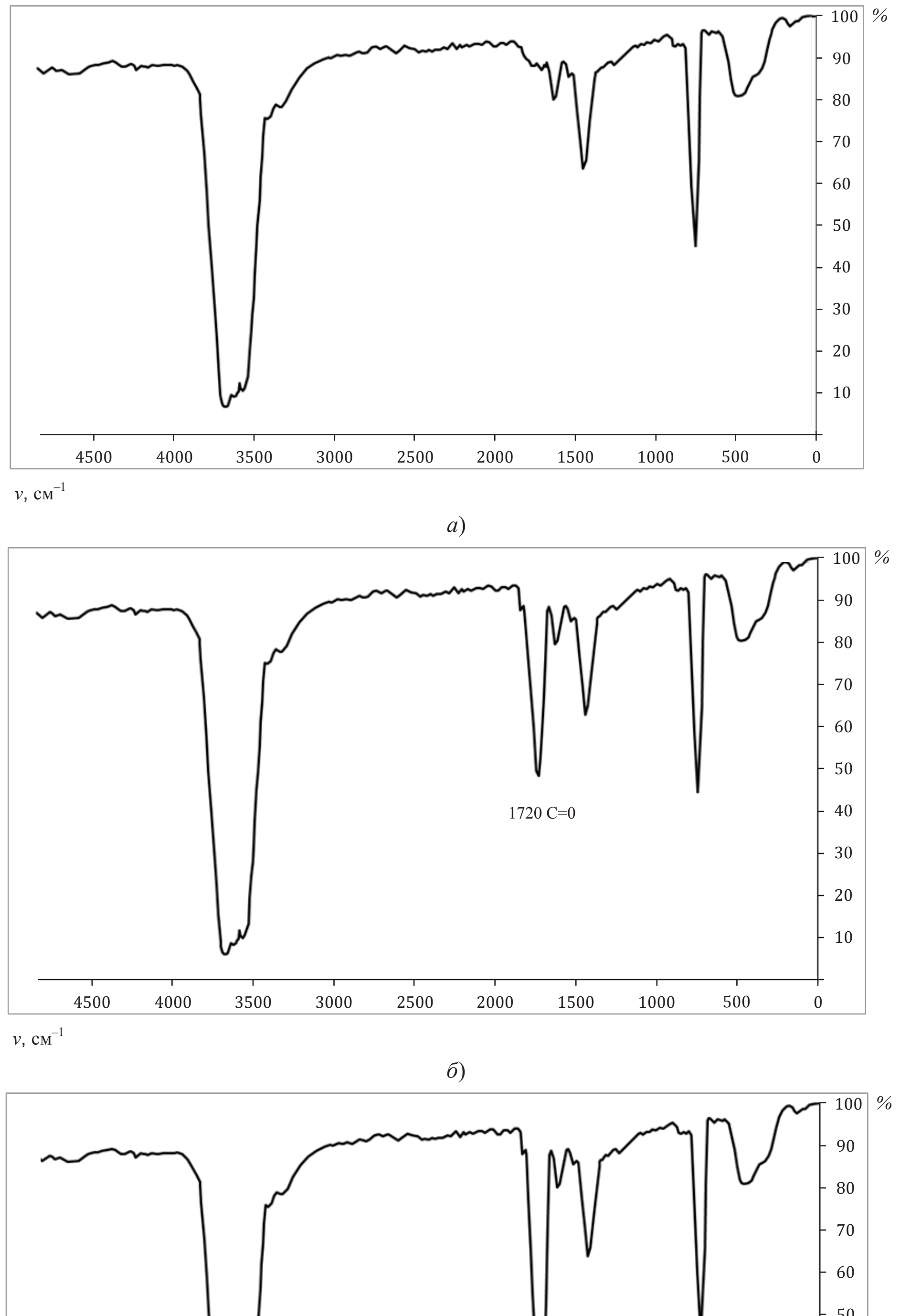
№ п/п	Концентрация раствора стабилизатора, моль/л / Наименование стабилизатора	0,1 М	0,05 М	0,025 М
		Содержание C = O групп, %		
1	3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксил (1)	—	—	0,016
2	4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (2)	—	—	0,021
3	2-метил-4,6-ди-трет-бутилфенол (3)	0,07	0,095	0,16
4	2,4,6-три-трет-амилфенол (4)	0,06	0,09	0,17
5	Контрольный образец**	0,35	0,35	0,35

*До испытаний карбонильные группы в образце не обнаружены.

**Не обрабатывался раствором стабилизатора.

Вестник Донского государственного технического университета. 2019. Т. 19, № 2. С. 151–157. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006
Vestnik of Don State Technical University. 2019. Vol. 19, no. 2, pp. 151–157. ISSN 1992-5980 eISSN 1992-6006

Анализ ИК-спектров показал, что содержание карбонильных групп в контрольных образцах значительно выше, чем в обработанных. На рис. 1 приведены ИК-спектры КО и образцов, обработанных 0,025 М растворами стабилизаторов (2) и (4) после облучения искусственным источником УФ-лучей.



а)

б)

в)

Рис. 1. ИК-спектры образцов ПЭ-пленки: обработанной 0,025 М раствором 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (2) (*а*); обработанной 0,025 М раствором 2,4,6-три-трет-амилфенола (4) (*б*); контрольный образец (*в*). Уровень поглощения показан по правой вертикальной шкале

Начало процесса деструкции в образце, обработанном ПЗФ (4), характеризуется появлением в ИК-спектре полосы поглощения при 1720 см$^{-1}$ незначительной интенсивности (рис. 1, *б*). Такая полоса практически отсутствует в образце, обработанном стабилизатором (2) из ряда НР (рис. 1, *а*). Следовательно, вклад НР в торможение процессов фотодеструкции значительно выше, чем ПЗФ.

УФ-излучение разрушило КО. Об этом свидетельствует эффект накопления карбонильных групп в образце, выражающийся в увеличении интенсивности полосы поглощения при 1720 см$^{-1}$ (рис. 1, *в*).

С помощью ИК-спектроскопии показано, что при УФ-облучении ПЭ-пленок происходит накопление карбонильных групп, связанное с фотодеструкцией углеродных цепей ПЭ. На рис. 2 представлены кинетические кривые накопления карбонильных групп при искусственном фотоокислении пленок в зависимости от времени облучения.

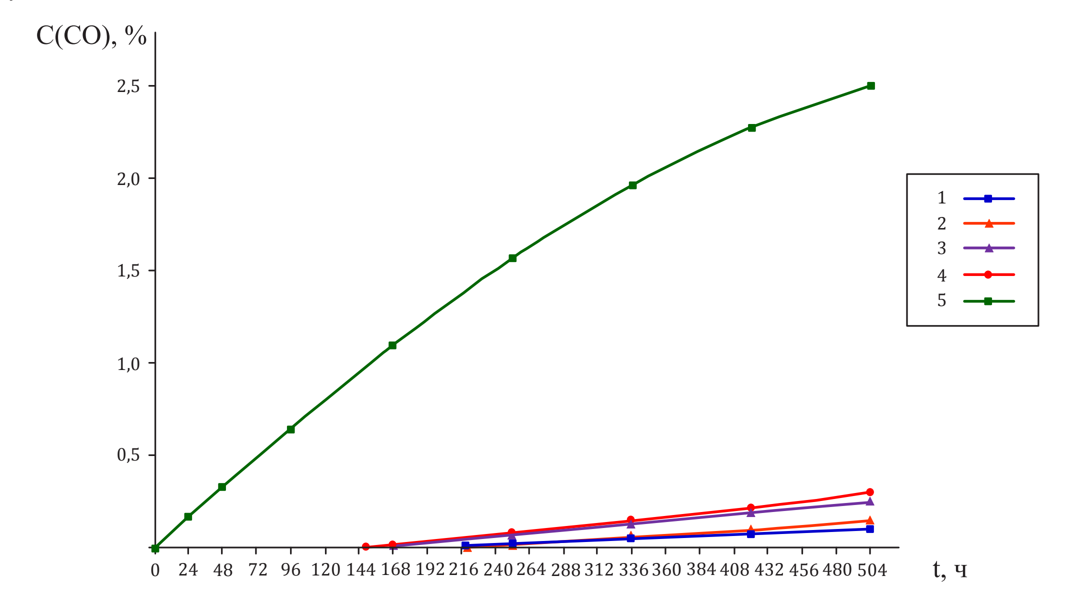


Рис. 2. Зависимость скорости накопления карбонильных групп от времени искусственного УФ-облучения образцов, обработанных: 1 — 0,025 М раствором 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксила; 2 — 0,025 М раствором 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила; 3 — 0,025 М раствором 2-метил-4,6-ди-трет-бутилфенола; 4 — 0,025 М раствором 2,4,6-три-трет-амилфенола; 5 — контрольный образец не обрабатывался

Анализ полученных данных показывает, что НР (1, 2) и ПЗФ (3, 4) существенно замедляют фотоинициированную окислительную деструкцию ПЭ и уменьшают количество разрывов макромолекул. Об этом свидетельствует появление индукционного периода с увеличением времени экспозиции (см. рис. 2).

На начальном этапе эксперимента отмечаются изменения в КО. Постепенно растет концентрация карбонильных групп в пленке, не обработанной стабилизатором. Это связано с увеличением скорости окислительных процессов, ведущих к разрушению структуры углеродных цепей ПЭ и образованию низкомолекулярных активных компонентов (радикальных частиц). В образцах ПЭ, обработанных стабилизаторами (1–4), изменений не наблюдается. Карбонильные группы фиксируются примерно через 150 часов в образцах, обработанных растворами ПЗФ (3, 4); через 220 часов — в образцах, обработанных растворами НР (1, 2). Скорость накопления карбонильных групп линейно растет в течение 150–200 часов. Далее зависимость сохраняется в течение всего процесса фотоокисления (до 504 часов).

Индукционный период в присутствии НР и ПЗФ может быть объяснен способностью стабилизаторов (1–4) с первого момента количественно улавливать радикалы, в результате на этом этапе процесс деструкции ингибируется. При этом НР быстро взаимодействуют с алкильными радикалами, при участии полимера превращаются в гидроксиламины, способные восстанавливать радикальные частицы [6, 7, 12]. ПЗФ могут превращаться в хиноны или моно- и диэфиры гидрохинонов [6], которые также являются ловушками для радикальных частиц.

Образцы, обработанные и не обработанные стабилизаторами, облучались также естественным источником УФ-лучей согласно ГОСТ 9.708-83 в течение 365 дней (см. табл. 2). Контроль показателя естественного фотоокисления ПЭ пленок проводился через 1, 3, 6, 9 и 12 месяцев (рис. 3).

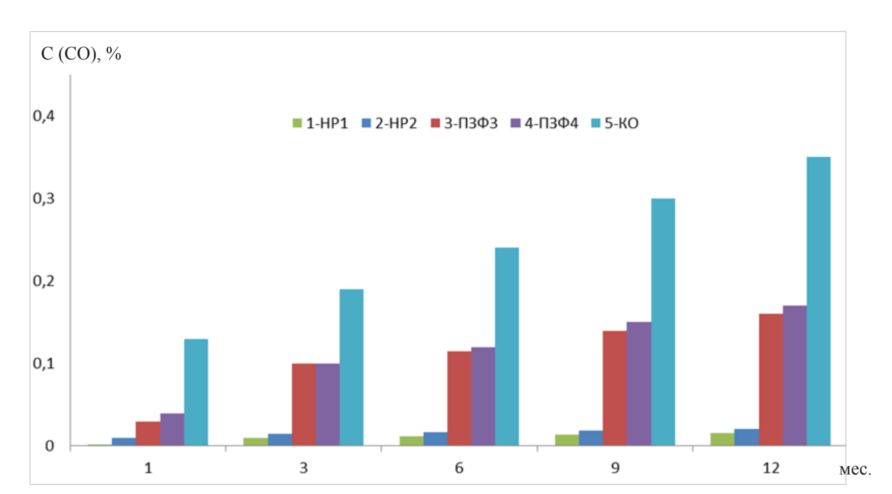


Рис. 3. Контроль показателя концентрации карбонильных групп в образцах ПЭ-пленки, обработанной 0,025 М раствором стабилизатора (1–4) и контрольного образца (5)

Сравнение образцов, обработанных НР (1, 2) ПЗФ (3, 4), позволило отметить следующие результаты: в первом случае концентрация карбонильных групп повышается несущественно, во втором случае содержание карбонильных групп на порядок выше. В КО значительный рост концентрации карбонильных групп фиксировался через 1 месяц.

Следует также отметить, что в процессе испытаний КО ПЭ-пленки становились хрупкими, а по окончании эксперимента разрушались, в отличие от образцов, обработанных растворами стабилизаторов.

Обсуждение и заключения. Установлено, что лучшими фотостабилизаторами полиэтилена являются нитроксильные радикалы. Не обнаружена существенная разница между радикалами ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина и 2,2,5,5-тетраметилпирролина. ПЗФ в условиях фотодеструкции оказывают меньшее стабилизирующее влияние, уступая нитроксильным радикалам. Ингибирующее действие НР и ПЗФ связано с их способностью взаимодействовать с радикальными частицами, образующимися в результате фотодеструкции полимера.

Испытанные соединения из класса НР эффективно замедляют процесс фотоокислительной деструкции и могут быть рекомендованы для использования в качестве стабилизаторов полимеров.

Библиографический список

1. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. — Москва : КолосС, 2007. — 367 с.

2. Эмануэль, Н. М. Химическая кинетика и цепные реакции / Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, В. А. Крицман. — Москва : Наука, 1989. — 312 с.

3. Горбунов, Б. Н. Химия и технологии стабилизаторов полимерных материалов / Б. Н. Горбунов, Я. А. Гурвич, И. П. Маслова. — Москва : Химия, 1981. — 368 с.

4. Архиреев, В. П. Старение и стабилизация полимеров / В. П. Архиреев. — Москва : Наука, 1984. — 365 с.

5. Платэ, Н. А. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров. Теория и эксперимент / Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Я. В. Кудрявцев. — Москва : Наука, 2008. — 380 с.

6. Ершов, В. В. Пространственно-затрудненные фенолы / В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин. — Москва : Химия, 1972. — 351 с.

7. Rozantsev, E. G. Organic Paramagnetics as Antioxidants / E. G. Rozantsev, M. D. Goldfeinb // Oxidation Communications. — 2009. — № 3 (32). — P. 485–506.

8. Шалкаускас, М. И. Металлизация пластмасс / М. И. Шалкаускас // Химия и химики. — 2008. — № 2. — С. 16–49.

9. Зернин, Е. А. Автоматизированный метод исследования процесса нанесения покрытий / Е. А. Зернин, К. И. Томас // Инженерный вестник Дона. — 2015. — № 2 (36). — С. 70.

10. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров / Я. Рабек. — Москва : Мир, 1983. — 384 с.

11. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. — Казань : Изд-во КГТУ, 2002. — 604 с.

12. Шибряева, Л. С. Термоокислительная деструкция композиции на основе эпоксидного олигомера / Л. С. Шибряева, И. Ю. Горбунова, М. Л. Кербер // Химическая физика. — 2014. — Т. 33, № 9. — С. 65–77.

Сдана в редакцию 05.04.2019
Принята к публикации 25.04.2019

Об авторах:

Жукова Ирина Юрьевна,
заведующая кафедрой «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), доктор технических наук, профессор,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2781-4528
iyuzh@mail.ru

Кашпаров Иван Игоревич,
доцент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), доцент кафедры «Тепловые электрические станции и теплотехника» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М. И. Платова (РФ, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 1), кандидат технических наук,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9926-1902
ivan-kashparov@yandex.ru

Кучеренко Светлана Викторовна,
доцент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат химических наук,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0731-6513
Kuh-sv82@mail.ru

Каган Ефим Шоломович,
профессор кафедры «Химические технологии» Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова (РФ, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 1), доктор химических наук, профессор,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8339-1910
kagan29@mail.ru